

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 8 4 9 1 1

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 4 月 2 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01D 53/94				
53/86	ZAB			
B01J 23/745				
23/755				
23/835	ZAB			

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 6 - 2 2 0 4 5 1
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 9 月 1 4 日

(71) 出願人	5 9 3 0 2 4 3 8 0 株式会社アイシーティー 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
(72) 発明者	奥田 典正 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地 の 1 株式会社日本触媒触媒研究所内
(72) 発明者	堀内 真 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地 の 1 株式会社日本触媒触媒研究所内
(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物分解用触媒およびこれを用いたディーゼルエンジン排ガスの浄化方法

(57) 【要約】

【目的】 ディーゼルエンジン排ガス中の有害成分のうち、特に NO_x を分解、低減し、かつ炭素系微粒子、未燃焼炭化水素、一酸化炭素等を燃焼除去し得る触媒およびこれを用いた排ガスの浄化方法を提供。

【構成】 銅と、タングステン、ガリウム、ニッケル、マンガン、鉄およびコバルトよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属の触媒活性酸化物とをジルコニア粉末に担持してなる銅含有ジルコニア粉末を耐火性三次元構造体に被覆してなる窒素酸化物分解用触媒およびこれを用いたディーゼルエンジン排ガスの浄化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅と、タングステン、ガリウム、ニッケル、マンガン、鉄およびコバルトよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属の触媒活性酸化物とをジルコニア粉末に担持してなる銅含有耐火性無機酸化物粉末を耐火性三次元構造体上に被覆してなる窒素酸化物分解用触媒。

【請求項 2】 該ジルコニア粉末が BET 比表面積 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ かつ平均一次粒子径 $50 \sim 200 \text{ \AA}$ を有してなる請求項 1 に記載の窒素酸化物分解用触媒。

【請求項 3】 該耐火性三次元構造体がオープンフローのセラミックハニカムまたはメタルハニカムである請求項 1 または 2 に記載の窒素酸化物分解用触媒。

【請求項 4】 銅の含有率が元素換算で該ジルコニア粉末に対して $5 \sim 50$ 重量% でありかつ該耐火性三次元構造体 1 リットル当り $4 \sim 100 \text{ g}$ である請求項 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の窒素酸化物分解用触媒。

【請求項 5】 銅とともに使用される少なくとも 1 種の金属の触媒活性酸化物の使用量が、該銅元素に対して $2 \sim 40$ 重量% である請求項 1 ～ 4 のいずれか一つに記載の窒素酸化物分解用触媒。

【請求項 6】 該ジルコニア粉末の使用量が耐火性三次元構造体 1 リットル当り $50 \sim 250 \text{ g}$ である請求項 1 ～ 5 のいずれか一つに記載の窒素酸化物分解用触媒。

【請求項 7】 排ガス中の HC/NO_x 比がモル比で $0.5 \sim 20$ (HC はメタン換算濃度) であるディーゼルエンジン排ガスを請求項 1 ～ 6 のいずれか一つに記載の触媒に接触させることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス中の窒素酸化物の除去方法。

【請求項 8】 ディーゼルエンジン排ガス中に還元剤を注入し、該排ガスを請求項 1 ～ 6 のいずれか一つに記載の触媒と接触させることを特徴とする窒素酸化物除去方法。

【請求項 9】 該還元剤を注入する排ガスの温度が $200 \sim 500^\circ\text{C}$ である請求項 7 または 8 に記載の窒素酸化物の除去方法。

【請求項 10】 該還元剤が軽油である請求項 7 ～ 9 のいずれか一つに記載の窒素酸化物の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窒素酸化物分解用触媒およびこれを用いたディーゼルエンジン排ガスの浄化方法に関するものである。詳しく述べると、ディーゼルエンジン排ガス中の有害成分のうち、特に窒素酸化物 (NO_x) を分解、低減し、かつ炭素系微粒子、未燃焼炭化水素、一酸化炭素等を燃焼除去し得る触媒およびこれを用いたディーゼルエンジン排ガスの浄化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン排ガス中の窒素酸化

物 (以下、 NO_x とともいう) は、光化学スモッグや酸性雨の原因となる。近年、特に都市部におけるディーゼルエンジンからの NO_x の排出が社会的な問題となっているため、その排出量を削減することが重要であり、このため排ガス処理用触媒の研究が行なわれている。また、ディーゼルエンジン排ガス中には、健康上有害な微粒子物質が含まれているため、このような排ガス処理触媒としては、 NO_x 分解能とともに微粒子物質をも抑制する性能を持つものが望まれている。

【0003】 自動車の排ガスを浄化するためには、従来、三元触媒が用いられている。しかしながら、ディーゼルエンジンの排ガスにおいては、酸素が過剰であるために、通常の三元触媒では NO_x を十分低減することはできない。

【0004】 ディーゼルエンジンの排ガスやガソリンリーバンエンジンの排ガスのように、酸素を多く含む排ガス中の NO_x を除去するのにも有効な触媒としては、例えば特開昭 63-100919 号に記載されているように、銅をゼオライト、アルミナ、シリカ等の多孔質担体に担持させてなる触媒が提案されている。しかしながら、このような触媒は耐熱性に劣り、しかも硫黄酸化物により被毒されやすいという問題がある。

【0005】 また、例えば、特開平 5-137963 号に記載のように、白金を主触媒として用いかつ硫黄酸化物を共存させることにより NO_x を除去する方法も提案されている。しかしながら、このような白金含有触媒は、 SO_2 を酸化する活性が高いため、ディーゼルエンジン排ガスの処理を用いると、 SO_2 の酸化によって硫酸根を増加させるため、微粒子物質の低減には不利であり、むしろ増加させるおそれさえある。

【0006】 このように、これまでに提案されている窒素酸化物除去用触媒は、ディーゼルエンジンの排ガスを浄化するためには、実用上問題が残されているのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は、新規な窒素酸化物分解用触媒およびこれを用いたディーゼルエンジン排ガスの浄化方法を提供することにある。

【0008】 本発明の他の目的は、還元剤を添加することによってディーゼルエンジン排ガス中の NO_x を効率よく分解し得る触媒ならびにその使用方法を提供することにある。

【0009】 本発明のさらに他の目的は、未燃焼炭化水素、一酸化炭素等の有害成分をも燃焼除去し、微粒子物質を低減しかつ高温耐久性を有する触媒ならびにその使用方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記諸目的は、銅と、タングステン、ガリウム、ニッケル、マンガン、鉄および

コバルトよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属の触媒活性酸化物とをジルコニア粉末に担持してなる銅含有ジルコニア粉末を耐火性三次元構造体上に被覆してなる窒素酸化物分解用触媒により達成される。

【0011】本発明はまた、該ジルコニア粉末が BET 比表面積 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ かつ平均一次粒子径 $50 \sim 200 \text{ \AA}$ を有してなる前記窒素酸化物分解用触媒である。本発明はさらに、該耐火性三次元構造体がオープンフローのセラミックハニカムまたはメタルハニカムである前記窒素酸化物分解用触媒である。本発明は、銅の含有率が元素換算で該ジルコニア粉末に対して $5 \sim 50$ 重量%でありかつ該耐火性三次元構造体 1 リットル当り $4 \sim 100 \text{ g}$ である前記窒素酸化物分解用触媒である。本発明はまた、銅とともに使用される少なくとも 1 種の金属の触媒活性酸化物の使用量が、該銅元素に対して $2 \sim 40$ 重量%である前記窒素酸化物分解用触媒である。本発明はさらに、該ジルコニア粉末の使用量が耐火性三次元構造体 1 リットル当り $50 \sim 250 \text{ g}$ である前記窒素酸化物分解用触媒である。

【0012】上記諸目的は、排ガス中の HC/NO_x 比がモル比で $0.5 \sim 20$ (HC はメタン換算濃度) であるディーゼルエンジン排ガスを前記触媒に接触させることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス中の窒素酸化物の除去方法によっても達成される。本発明はまた、ディーゼルエンジン排ガス中に還元剤を注入し、該排ガスを前記触媒と接触させることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物除去方法によっても達成される。

【0013】本発明はまた、該還元剤を注入する排ガスの温度が $200 \sim 500^\circ\text{C}$ である前記窒素酸化物の除去方法である。本発明はさらに、該還元剤が軽油である前記窒素酸化物の除去方法である。

【0014】

【作用】本発明による窒素酸化物分解用触媒は、銅と、タングステン、ガリウム、ニッケル、マンガン、鉄およびコバルトよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属の触媒活性酸化物とをジルコニア粉末に担持してなる銅含有ジルコニア粉末を耐火性三次元構造体上に被覆してなるものである。

【0015】まず、本発明で使用される触媒活性酸化物は、タングステン、ガリウム、ニッケル、マンガン、鉄およびコバルトよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属の酸化物、好ましくは鉄、タングステン、ニッケル、マンガン等の酸化物である。

【0016】該触媒活性酸化物は、銅とともにジルコニア粉末に担持されて銅含有ジルコニア粉末を形成する。

【0017】該銅含有ジルコニア粉末は、耐火性三次元構造体に被覆される。

【0018】銅の含有量は、元素換算でジルコニア粉末に対して $5 \sim 50$ 重量%、好ましくは $10 \sim 20$ 重量%であり、該耐火性三次元構造体 1 リットル当り、 $4 \sim 1$

00 g 、好ましくは $10 \sim 40 \text{ g}$ である。すなわち、銅の含有量が上記範囲より少ないと、 NO_x 分解活性が低いので好ましくなく、一方、該担持量が上記範囲を越える場合には、もはや担持量に見合う NO_x 分解活性の向上はなく、経済的に不利である。銅の出発原料としては、銅の硝酸塩、硫酸塩等の無機塩や酢酸塩等の有機酸塩等、焼成によって容易に酸化銅となる水溶性の粒や酸化銅がある。例えば硝酸銅、硫酸銅、酢酸銅、酸化銅等を使用することができる。

【0019】銅とともに担持される少なくとも 1 種の金属の触媒活性酸化物の担持量は、酸化物として銅 (元素換算) に対して $2 \sim 40$ 重量%、好ましくは $5 \sim 20$ 重量%であり、また耐火性三次元構造体 1 リットル当り $0.1 \sim 16 \text{ g}$ 、好ましくは $1.0 \sim 10 \text{ g}$ である。すなわち、該触媒活性酸化物の使用量が上記範囲より少ない場合には、効果が不十分であり、一方、上記範囲以上増やしても該触媒活性酸化物の効果は向上しない。該触媒活性酸化物の出発原料としては、前記金属の硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、塩化物、水酸化物、酸化物等の無機酸塩や酢酸塩等の有機酸塩等がある。

【0020】本発明においては、これらの触媒成分をジルコニア粉末に担持して用いる。ジルコニアは、アルミナやゼオライト等のような他の無機酸化物粉末に比べて活性および高温での耐久性に優れた触媒を与え得る。

【0021】本発明において用いるジルコニア粉末は、Brunauer-Emmett-Teller (以下、BET という) 表面積は、 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $60 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ である。その平均一次粒径は、 $50 \sim 200 \text{ \AA}$ 、好ましくは $60 \sim 140 \text{ \AA}$ である。

【0022】これらのうち、ジルコニアは、活性および耐久性の優れた触媒を与え得るので、特に好ましい。すなわち、高い活性を得るには、基材となる耐火性無機酸化物は、十分大きな表面積を持ち、ある程度銅の分散性が必要なこと、また、一方では銅の分散性が高すぎないことが重要であることが見出された。そこで、前記のごとき BET 比表面積および一次平均粒径を有するジルコニアが最適であることが見出されたのである。

【0023】該耐火性無機酸化物粉末の使用量は、該耐火性三次元構造体 1 リットル当り $50 \sim 250 \text{ g}$ 、好ましくは $70 \sim 200 \text{ g}$ である。すなわち、 50 g /リットル未満の場合は、十分な性能が得られないものであり、一方、 250 g /リットルを越える場合は、使用量に見合った性能が得られない。

【0024】本発明で使用される耐火性三次元構造体としては、ペレット状、モノリス担体等があるが、好ましくは、モノリス担体である。モノリス担体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものであればよく、特にコージライト、ムライト、 α -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネ

ート、ベタライト、スボジメン、アルミノシリケート、マグネシウムシリケート等を材料とするハニカム担体が好ましく、なかでもコーゼライト質のものが特に好ましい。そのほか、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金等のとき酸化抵抗性の耐熱金属を用いて一体構造体としたものも使用される。

【0025】これらモノリス担体は、押出成形法やシート状素子を巻き固める方法等で製造される。そのガス通過口（セル形状）の形は、六角形、四角形、三角形またはコルゲーション形のいずれであってもよい。セル密度（セル数／単位断面積）は150～600セル／平方インチあれば十分に使用可能であり、好ましくは200～500セル／平方インチである。

【0026】本発明において、触媒成分を担持させる方法としては、特に限定されるものではないが、通常の含浸法が好適に用いられる。

【0027】本発明による触媒は、例えば、つぎのような方法によって調製することができる。

【0028】まず、所定量の銅酸化物および他の少なくとも1種の金属の化合物を含有する水溶液中に、耐火性無機酸化物粉末を投入して含浸させたのち、80～250℃、好ましくは100～150℃の温度で乾燥し、次いで300～850℃、好ましくは400～600℃の温度で0.5～5時間、好ましくは1～2時間焼成することにより各金属の酸化物が耐火性無機酸化物上に担持された粉末が得られる。

【0029】つぎに、このようにして得られた粉体を湿式粉碎してスラリー化し、このスラリーに耐火性三次元構造体を浸漬し、余分なスラリーを除去したのち、80～250℃、好ましくは100～150℃の温度で乾燥し、次いで300～800℃、好ましくは400～600℃で0.5～3時間、好ましくは1～2時間焼成することにより該触媒組成物を耐火性三次元構造体に被覆する。

【0030】本発明においては、HC/NO_x比のモル比が0.5～2.0（ただし、HCはメタン換算の全炭素濃度）、好ましくは1～1.0であるディーゼルエンジン排ガスを前記触媒に接触させることにより該排ガス中の窒素酸化物が除去される。すなわち、HC/NO_x比が上記範囲より低いと、NO_xの分解活性が十分得られず、一方、HC/NO_x比が上記範囲を越えると、もはや活性の向上は得られず、またHCが完全に燃焼せずに排出されるので好ましくない。

【0031】また、本発明においては、排ガス中にHCが少なく、そのままではNO_x分解活性が十分得られない場合、温度が200～500℃、好ましくは300～450℃である排ガス中の触媒の上流側に還元剤を注入することによってHC/NO_x比を適切な値にして反応させることができる。

【0032】窒素酸化物を還元するための還元剤として

は、アンモニア、水素、種々の炭化水素類等が知られているが、自動車に搭載して用いるには、軽油がシステムの簡便さと経済性、から実用的であり、本発明においては軽油が好適に用いられる。軽油の注入方法としては、特に限定されるものではないが、例えば車管を用いて液状で導入する方法や空気とともに噴射して霧状で加える方法が好適に用いられる。

【0033】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【0034】実施例1

BET比表面積が110m²/gかつ平均一次粒子径が100Åのジルコニア粉末800gを硝酸銅540gと硝酸鉄128gを脱イオン水に溶解して調製した水溶液に投入して十分かきまぜた後、150℃の温度で2時間乾燥し、さらに500℃の温度で1時間焼成して銅を分散担持したジルコニア粉末を得た。

【0035】このようにして得られた粉末を湿式粉碎してスラリー化した。このスラリーに横断面1平方インチ当たり約400個のオープンフローガス流通セルを有する5.66インチ径×6.00インチ長の円筒状のコーゼライト製ハニカム担体を浸漬し、余分なスラリーを除去したのち、150℃で2時間乾燥し、ついで500℃で1時間焼成して触媒を得た。

【0036】実施例2

硝酸銅270gおよび硝酸鉄64gを用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0037】実施例3

実施例1と同様のジルコニア粉末を600g、硝酸銅810gおよび硝酸鉄192gを用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0038】実施例4

硝酸銅540gを含む水溶液に、実施例1と同様のジルコニア粉末800gとともに無水タングステン酸17.8gを投入した以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0039】実施例5

硝酸銅540g、硝酸鉄89.8gおよび硝酸マンガン37.6gを脱イオン水に溶解して調製した水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0040】実施例6

硝酸銅540gおよび硝酸ニッケル69.2gを脱イオン水に溶解した水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0041】実施例7

硝酸鉄128gの代りに酸化ガリウム17.8gを用い、他は実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0042】実施例8

硝酸鉄128gの代りに硝酸コバルト64.4gを用い、他は実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0043】比較例1

触媒成分として硝酸銅33.8gのみを用いた以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0044】比較例2

ジルコニアの代りにBET比表面積が145m²/gのアルミナ粉末800gを用い、他は実施例5と同様にして触媒を調製した。

【0045】比較例3

ジルコニアの代わりにフェリエライト（東ソー株式会社製HSZ-720KOA）を用いた以外は実施例1と同 10 【表1】

様にして触媒を調製した。

【0046】比較例4

硝酸鉄を用いなかった以外は、実施例2と同様にして触媒を調製した。

【0047】以上の実施例1～8および比較1～4で得られた触媒の組成を表1および表2に示す。なお、表1および表2中の数値は、三次元構造体1リットル当りの使用量（g）を表わす。

【0048】

実施例	白金担持耐火性無機酸化物			NO _x 浄化率(%)	微粒子物質浄化率(%)
	銅使用量 (銅元素換算)	添加成分	第1の耐火性 無機酸化物		
1	Cu 32	Fe ₂ O ₃ 5	ZrO ₂ 180	44	17
2	Cu 16	Fe ₂ O ₃ 2.5	ZrO ₂ 180	31	10
3	Cu 32	Fe ₂ O ₃ 5	ZrO ₂ 90	36	13
4	Cu 32	WO ₃ 4	ZrO ₂ 180	46	16
5	Cu 32	Fe ₂ O ₃ 4 MnO ₂ 3	ZrO ₂ 180	50	20
6	Cu 32	NiO 4	ZrO ₂ 180	44	15
7	Cu 32	Ga ₂ O ₃ 4	ZrO ₂ 180	39	14
8	Cu 32	Co ₂ O ₃ 4	ZrO ₂ 180	37	14

【0049】

【表2】

比較例	白金担持耐火性無機酸化物			NO _x 浄化率(%)	微粒子物質浄化率(%)
	銅使用量 (銅元素換算)	添加成分	第1の耐火性 無機酸化物		
1	Cu 2	—	ZrO ₂ 180	5	—2
2	Cu 32	Fe ₂ O ₃ 4 MnO ₂ 3	Al ₂ O ₃ 180	15	5
3	Cu 16	Fe ₂ O ₃ 2.5	フェリエライト90	8	9
4	Cu 16	—	ZrO ₂ 180	27	7

【0050】実施例9

（触媒の評価）実施例1～8および比較例1～4で得られた触媒のディーゼルエンジン排ガス浄化性能を下記方法により評価した。この方法においては、過給直噴式ディーゼルエンジン（4気筒、2800cc）および燃料として硫黄含有量が0.06重量%である軽油を用いた。

【0051】触媒を、上記エンジンからの排ガス管に取り付けエンジン回転数2500rpm全負荷および触媒入口温度700℃の条件下で100時間の耐久試験を実施した。

【0052】つぎに、エンジン回転数2000rpm、触媒入口200℃の条件下で1時間触媒を換気した後、トルクを変更し、エンジン回転数2000rpm、触媒入口温度が250℃、300℃、350℃、400℃および450℃で触媒床に入る前（入口）および触媒床を出た後（出口）での排ガス中のNO_xおよび微粒子物質

の含有量を測定しそれぞれの浄化率を求めた。

【0053】なお、NO_xの還元剤として用いる軽油を、燃料として消費する量の3%になる割合で触媒の入口に注入した。NO_xおよび微粒子物質の浄化率は、このようにして軽油を添加しない場合の入口濃度を実際の出口濃度から求めた。

【0054】

【発明の効果】本発明による触媒中の触媒成分は、窒素酸化物の還元剤として有効な炭化水素類に対する吸着能があるため、これを用いることによって触媒のNO_x分解能が向上し、また未燃炭化水素類や微粒子の物質の浄化能も向上する。すなわち、表1に示すように、本発明による触媒は、高いNO_x分解能を有しており、また微粒子物質を抑制する効果もあり、高温での耐久性にも優れているので、ディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

23/889

23/85

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

ZAB

A

B01D 53/36

104

A

ZAB

B01J 23/74

301

A

321

A

23/82

ZAB

A

23/84

311

A